

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 36 392 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 36 392.3
㉑ Anmeldetag: 12. 10. 94
㉒ Offenlegungstag: 18. 4. 96

⑤① Int. Cl.⁸:
C 01 G 33/00
C 01 G 35/00
C 04 B 35/64
C 04 B 35/00
// H 01 B 3/12, H 01 G
4/12, H 01 L 41/16

DE 44 36 392 A 1

⑦① Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE;
H.C. Starck GmbH & Co KG, 38642 Goslar, DE

⑦④ Vertreter:

Stelling, L, Dipl.-Chem, Dr., Pat.-Ass. 51373
Leverkusen und Gremm, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
51467 Bergisch Gladbach

⑦② Erfinder:

Reichert, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 38315 Hornburg,
DE; Schlenkrich, Falko, Dipl.-Chem. Dr., 01177
Dresden, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Metallniobate und/oder Tantalate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Weiterverarbeitung zu Perowskiten

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft hochreaktive Metallniobate und/oder -tantalaten der allgemeinen Formel $(Me(II)A_2O_6 \text{ bzw. } Me(III)AO_4)$, worin A = Nb und/oder Ta und Me = Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd und/oder Zn bedeuten, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Weiterverarbeitung zu Perowskiten der allgemeinen Formel $A(B'B'')O_3$, worin A = Pb und/oder Ba, B' = Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Ti, Zr und/oder Zn und B'' = Nb und/oder Ta bedeuten sowie diese Perowskite.

DE 44 36 392 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 96 602 016/111

8/29

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hochreaktive Metallniobate und/oder -tantalate der allgemeinen Formel $(\text{Me(II)}\text{A}_2\text{O}_6 \text{ bzw. } \text{Me(III)}\text{AO}_4)$, worin $\text{A} = \text{Nb}$ und/oder Ta und $\text{M} = \text{Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd}$ und/oder Zn bedeuten, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Weiterverarbeitung zu Perowskiten der allgemeinen Formel $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ worin $\text{A} = \text{Pb}$ und/oder Ba , $\text{B}' = \text{Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Ti, Zr}$ und/oder Zn und $\text{B}'' = \text{Nb}$ und/oder Ta bedeuten sowie diese Perowskite.

Metallniobate und/oder -tantalate dienen u. a. als Ausgangsstoffe für die Herstellung von komplexen Perowskiten, die als Werkstoffe für die Elektrokeramik eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante, des großen elektrostriktiven Koeffizienten und der extrem hohen Güte — insbesondere bei den Tantalaten — spielen Blei- bzw. Barium-Metall-Niobate und/oder Tantallate eine zunehmend wichtige Rolle, u. a. als Basissubstanzen für die Herstellung von Kondensatorkeramiken, elektrostriktiven Keramiken (Aktuatoren), Piezokeramiken und Mikrowellenkeramiken (z. B. Resonatoren). Solche Verbindungen mit Perowskit-Struktur entsprechen der allgemeinen Formel $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ wobei $\text{A} = \text{Ba}$ und Pb bedeuten, $\text{B}' = \text{Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu, Zn}$ bedeuten und $\text{B}'' = \text{Nb}$ und Ta bedeuten (Appl. Phys. Lett., 10(5), 163—165, (1967)).

Für die Herstellung von komplexen ferroelektrischen Perowskiten mit einem Übergangsmetall der 5. Nebengruppe (Ta und Nb) sind mehrere Verfahren bekannt:

Aus J. Am. Ceram. Soc. 71 (5), C-250—C-251 (1988) ist das Mischen der Oxide mit anschließender Feststoffreaktion bei sehr hohen Kalzinierungstemperaturen bekannt. Es ist äußerst schwierig, über dieses keramische Verfahren phasenreine Perowskite mit mehr als 80% Perowskit-Phase herzustellen. Unvermeidbar tritt bei dieser Festkörperreaktion eine stabile Pyrochlor-Phase auf, die die Eigenschaften der resultierenden Elektrokeramiken deutlich verschlechtert.

Aus J. Ceram. Soc. 67 (5) 311—314 (1984) ist bekannt, Nb_2O_5 beispielsweise mit MgO in einer Feststoffreaktion vorreagieren zu lassen, wobei man bei der anschließenden Reaktion mit PbO gemäß den Formeln



einen fast phasenreinen Perowskit erhält.

Aufgrund der hohen Temperaturen bei der Vorreaktion zum Columbit bei 1000°C erhält man jedoch aus den genannten Mischoxiden ein nur mäßig reaktives Mg —Niobat, so daß die anschließende Umsetzung mit PbO erst bei höheren Temperaturen ($> 800^\circ\text{C}$) zum Erfolg führt. Dieses keramisch hergestellte Perowskit-Pulver läßt sich bei der Weiterverarbeitung erst bei höheren Temperaturen sintern. Um hier gleichzeitig noch gute dielektrische Eigenschaften zu erhalten, sind Sinteremperaturen von mindestens 1200°C notwendig.

Als vorteilhaft erwiesen sich für die Herstellung von Perowskiten naßchemische Verfahren. So wird in J. Am. Ceram. Soc. 72 (8), 1335—1357 (1989) die Hydrolyse eines Alkoxid-Gemisches, in EP-A 294 991 die Cofällung aus einer alkoholischen Oxalsäurelösung beschrieben. Aus Advanced in Ceramics, Vo. 21, 9138 (1987) ist die Kalzination eines Gels bekannt, das aus NbCl_5 bzw. Nb(OR)_5 und Metallsalzen durch Zusatz von H_2O_2 und Citronensäure hergestellt wurde. In der Regel erhält man über naßchemische Verfahren sehr reaktive Vorprodukte, die sich bereits bei niedrigen Temperaturen zum gewünschten Perowskit umsetzen. Zudem sind auch die Sinter Eigenschaften dieser sehr feinen Pulver deutlich verbessert gegenüber den keramisch hergestellten Pulvern. Um aber auch bei diesen naßchemisch hergestellten Pulvern hohe Dielektrizitätskonstanten zu erhalten, muß bei höheren Temperaturen $> 1000^\circ\text{C}$ gesintert werden. Zudem sind diese naßchemischen Verfahren sehr unwirtschaftlich. So weist z. B. die Alkoxidmethode den Nachteil auf, daß die Herstellung und Handhabung der Ausgangsstoffe sehr schwierig ist.

Um nun Werkstoffe zu erhalten, die niedrig sintern ($> 1000^\circ\text{C}$) und gleichzeitig eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante bei Raumtemperatur aufweisen, wurden eine Reihe von Formulations entwickelt, die neben dem Basismaterial PMN noch diverse andere Verbindungen mit enthalten. So setzt sich im US-A 4 287 075 eine Formulation aus Blei-Eisen-Niobat, Blei-Magnesium-Niobat und Blei-Magnesium-Wolframat zusammen wobei aber noch Additive wie Blei-Mangan-Niobat, Lithiumoxid, Chromoxid und/oder Ceroxid notwendig sind. Die JP-A 57-208004 beschreibt eine Zusammensetzung, bestehend aus Blei-Magnesium-Niobat, Cadmium-Titanat, Blei-Eisen-Wolframat mit Zusätzen von Manganoxid, Ceroxid, Chromoxid und/oder Cobaltoxid. Gemäß US-A 5 011 803 werden ebenfalls neben Blei-Magnesium-Niobat noch Blei-Eisen-Niobat und Blei-Eisen-Wolframat eingesetzt sowie zusätzlich noch Additive wie Cadmiumoxid, Titanoxid, Ceroxid und/oder Manganoxid. Zu dieser Gesamtmasse werden dann noch 2% Sinterhilfsmittel zugesetzt. Alle oben genannten Werkstoffe sind Keramikzusammensetzungen in denen das Basismaterial PMN mit weniger als 95 Gew.-%ten vertreten ist.

Zusätze wie andere Perowskitverbindungen, Dotierungsmittel und/oder Sinterhilfsmittel verändern mehr oder weniger stark die Eigenschaften der reinen Perowskitverbindungen wie Blei-Magnesium-Niobat oder Barium-Magnesium-Tantalat. So können z. B. die oben genannten Zusätze die Curietemperatur und damit der Einsatztemperatur der Werkstoffe drastisch verändern. Verbindungen wie Blei-Eisen-Niobat führen zur Verringerung des Isolationswiderstandes, während Blei-Magnesium-Wolframat sowie Sinterhilfsmittel die Dielektrizitätskonstante senken. Gleichzeitig können neben den gewünschten Perowskiten noch Fremdphasen auftreten. Je mehr Zusätze zu den reinen Perowskiten zugegeben werden, um so schwieriger oder um so höher wird der Aufwand um homogene Stoffgemische zu erhalten. All dies führt im allgemeinen zu einer Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften, so daß das Eigenschaftspotential der reinen Werkstoffe nicht im vollen Umfang genutzt wird.

Aufgabe dieser Erfindung ist somit die Bereitstellung von hochreaktiven Metallniobaten und/oder -tantalaten, die sich zu niedrig sinternden Keramiken mit guten dielektrischen Eigenschaften weiterverarbeiten lassen.

Es wurden nun Produkte gefunden, die diese Anforderungen erfüllen. Es handelt sich hier um hochreaktive Metallniobate und/oder -tantalate der allgemeinen Zusammensetzung $Me(II)A_2O_6$ bzw. $Me(III)AO_4$, worin $a = Nb$ und Ta und $Me = Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu$, und/oder Zn ist, die einen Zusatz von Li, Na und/oder K enthalten, wobei der Anteil des Zusatzes 0,1 bis 20 Mol-% beträgt. Im Falle des Magnesiumniobates besteht der Zusatz bevorzugt aus Lithiumniobat. 5

Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte. Es handelt sich hierbei um ein Verfahren zur Herstellung der Metallniobate und/oder -tantalate durch Naßmischen entsprechender Metalloxide und Niob- und/oder Tantalkomponenten, Trocknen und Kalzinieren, wobei die Niob- und/oder Tantalkomponente in Form von Niob- und/oder Tantaloxydhydrat eingesetzt wird. 10

Die Zusätze können vor und/oder während des Naßmischens beigelegt werden. Das dabei verwendete Li, Na und/oder K wird bevorzugt in Form von Salzen, Hydroxiden und/oder Oxiden zugesetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich der Zusatz von Lithiumniobat und/oder -tantalat erwiesen, wobei das Lithium in Form eines Salzes, Hydroxides und/oder Oxides und die Niob- und/oder Tantalkomponente in Form von Niob- und/oder Tantaloxydhydrat (Hydroxid) und/oder -säure zugesetzt werden. 15

Unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens lassen sich mit Hilfe eines Mischers ohne Mahlprozeß sehr einfach homogene Stoffgemische herstellen, in dem auch das Dotierungsmittel sehr homogen verteilt ist. Das Naßmischen kann besonders günstig im Bereich von 5 min bis 90 min durchgeführt werden. Bei Einsatz der Metallkomponenten und der Dotierungsmittel in Form von Carbonaten, Hydroxidcarbonaten, Hydroxiden und/oder Oxiden wird das Endprodukt nicht mit zusätzlichen störenden Anionen verunreinigt. Vorteilhaft werden die getrockneten Stoffgemische bei 400°C bis 1200°C, bevorzugt 500°C bis 1000°C, 15 min bis 6 h kalziniert. 20

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Weiterverarbeitung der Metallniobate und/oder -tantalate zu Perowskiten der allgemeinen Formel $A(B'B'')O_3$ worin $A = Pb$ und/oder $Ba, B' = Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Ti, Zr$ und/oder Zn und $B'' = Nb$ und/oder Ta bedeuten. 25

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen dotierten Metallniobate und/oder -tantalate sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen mit einer Bleikomponente umsetzen lassen. So reagiert z. B. ein mit Li, Na und/oder K versetztes Magnesiumniobat nach dem Vermischen mit einer Bleikomponente (PbO oder Pb_3O_4) bereits bei 600°C zum gewünschten Perowskit. Der Anteil der Perowskitphase beträgt bei 650°C Kalzinationstemperatur bereits 90%. Aus der Literatur sind bisher keine Pulver bekannt, die bei so niedrigen Temperaturen so hohe Umsätze zum Perowskit erzielen. Damit ist die Reaktivität der erfindungsgemäßen Pulver sogar naßchemisch hergestellten Pulvern überlegen. 30

Tabelle 1

Zusammensetzung	Methode	% Perowskit-Anteil nach der Kalzination bei					
		600°C	650°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
P+M+N*	Direktsynthese (1)	-	-	-	68,4	74	76,3
P+M+N*	Sol Gel (2)	-	-	9	98	-	-
P+M+N	Sol Gel (3)	-45	-60	-80	-95	-98	-
P+MN*	Columbit (1)				98,9	98,5	98,2
P+MN**	HCST	3,4	90	94	99	-	-

Kalzinationszeit: * 4h oder mehr, ** 2h 35

(1) J. Am. Ceram. Soc., 67 (5) 311-315 (1984) 60

(2) Ceram. Trans. 1, 182-189 (1988)

(3) Advanced in ceramics, 21, 91-98 (1987) 65

Aufgrund der niedrigen Kalzinationstemperaturen sind die erhaltenen Perowskite außerordentlich feinteilig, so daß sie direkt weiterverarbeitet werden können, bei allen anderen bisher bekannten Verfahren werden die

Perowskit-Pulver, bevor sie zu Keramiken weiterverarbeitet werden, für längere Zeit aufgemahlen. Dabei werden die Pulver erneut mit Fremdelementen kontaminiert, die wiederum die Sinter- und dielektrischen Eigenschaften verschlechtern.

- Die hohe Reaktivität der erfindungsgemäßen Metallniobate und/oder -tantalate überträgt sich überraschenderweise auch auf die nach der Umsetzung erhaltenen Perowskitpulver. Sie lassen sich z. B. Blei-Magnesium-Niobate bei extrem niedrigen Temperaturen zu dichten Keramiken sintern. Bereits bei 850°C/2 h werden Dichten von über 95% erzielt. Erstaunlicherweise sind bei diesen extrem niedrigen Sintertemperaturen die Dielektrizitätskonstanten für PMN-Keramiken sehr hoch. Bei einer Meßfrequenz von 100 kHz werden z. B. an PMN-Keramiken — gesintert bei 850°C — DK-Werte von über 9000 bei 25°C erreicht.
- Sinteraktive Pulver können auch über Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Jedoch weisen die über Sol-Gel-Verfahren hergestellten Keramiken erst bei Sintertemperaturen von > 1000°C akzeptable dielektrische Eigenschaften auf. Verbessern kann man die dielektrischen Eigenschaften, indem man die Sol-Gel-Pulver heiß verpreßt. Aber auch diese Pulver sind mit den erfindungsgemäßen Pulvern bezüglich der dielektrischen Eigenschaften absolut nicht vergleichbar. Es sind damit erstmals sinteraktive Blei-Perowskit-Pulver zugänglich, die mehr als 95%, bevorzugt 98%, der Basiskomponente enthalten und bereits bei Temperaturen deutlich unter 1000°C zu dichten Keramiken mit außergewöhnlich guten dielektrischen Eigenschaften sintern (s. Tabellen 3 bis 5).

Tabelle 2

Zusammensetzung	Methode	DK max	Sinterbedingungen	Meßfrequenz
PMN	Columbit (1)	14000	1270°C	100 kHz
PMN	Columbit (1)	15900	1270°C	100 kHz
PMN	Columbit (1)	18200	1270°C	100 kHz
PMN	Columbit (1)	16400	1300°C	100 kHz
PMN Einkristall		15900		60 kHz
PMN	Sol Gel (4)	2992	900°C	1 kHz
PMN	Sol Gel (4)	9369	1000°C	1 kHz
PMN	Sol Gel (4)	14550	1100°C	1 kHz
PMN	Sol Gel (4)	15374	1200°C	1 kHz
PMN	Sol Gel (4)	15885	1250°C	1 kHz
PMN (5)	heißgepreßt 25MPa	6400	825°C	1 kHz
PMN (5)	heißgepreßt 18MPa	11200	890°C	1 kHz
PMN	(5)	11200	900°C	1 kHz
PMN	(5)	15400	950°C	1 kHz
PMN	(5)	16600	1050°C	1 kHz

(1) J. Am. Ceram. Soc., 67, 311-315 (1984)

(4) Ferroelectrics, Letters, 11, 137-144 (1990)

(5) J. Mater. Res., 5, 2902-2909 (1990)

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne das hierin eine Einschränkung zu sehen ist.

Tabelle 5

Dielektrische Eigenschaften von PMN- und K₂O-PMN-Keramiken (Zusatz 2 mol-%)

Sinterbedingungen	DK 25°C PMN	Dichte [g/cm ³] PMN	DK 25°C PMN+K ₂ O	Dichte[g/cm ³] PMN+K ₂ O
2 h / 850		undicht	8 955	7,88
2 h / 1 000	9 404	7,93	9 632	7,91
2 h / 1 200	11 865	7,90	8 893	7,73

theoretische Dichte von PMN: 8,12 g/cm³

Patentansprüche

1. Metallniobate und/oder -tantalate der allgemeinen Zusammensetzung Me(II)A₂O₆ bzw. Me(III)AO₄, worin A = Nb und/oder Ta und Me = Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd und/oder Zn bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 20 mol-% Li, Na und/oder K enthalten.
2. Metallniobate und/oder -tantalate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz bei Magnesiumniobat Lithiumniobat ist.
3. Verfahren zur Herstellung von Metallniobaten und/oder -tantalaten gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 durch Naßmischen entsprechender Metalloxide und Niob- und/oder Tantalkomponenten, Trocknen und Kalzinieren, dadurch gekennzeichnet, daß die Niob- und/oder Tantalkomponenten in Form von Niob- und/oder Tantaloxidhydrat und/oder -Säure eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusätze in Form von Li-, Na- und/oder K-Salzen, -Hydroxiden und/oder -Oxiden eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz Lithiumniobat und/oder -tantalat ist.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lithiumkomponente in Form von Salzen, Hydroxiden und/oder Oxiden und die dazugehörige äquivalente Menge der Niob- und/oder Tantalkomponente in Form von Niob- und/oder Tantaloxidhydraten (-hydroxide) und/oder -Säuren eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz 0,1 bis 20 Mol-% beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Naßmischen im Bereich von 5 bis 90 min und die Kalzination bei Temperaturen im Bereich von 400°C bis 1200°C, bevorzugt 500°C bis 1000°C im Bereich von 15 min und 6 h, durchgeführt wird.
9. Verfahren zur Weiterverarbeitung der Metallniobate und/oder -tantalate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zu Perowskiten der allgemeinen Formel A(B'B'')O₃, worin A = Pb und/oder Ba, B' = Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Ti, Zr und/oder Zn und B'' = Nb und/oder Ta bedeuten.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallniobate und/oder -tantalate mit einer Blei- und/oder Bariumkomponente 15 min bis 24 h, vorzugsweise 30 min bis 6 h, vermischt werden.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalzination bei Temperaturen im Bereich von 400°C bis 1100°C, bevorzugt unterhalb von 900°C, im Bereich von 15 min und 6 h durchgeführt wird.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der resultierende Perowskit mindestens 95%, vorzugsweise >98%, der Basiskomponente enthält.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, wobei der Perowskit die allgemeine Formel Pb₃Me(II)Nb₂O₉ bzw. Pb₂Me(III)NbO₆ aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung des Perowskits bei Temperaturen im Bereich von 700°C bis 1300°C, bevorzugt unter 1000°C, für 15 min bis 10 h durchgeführt wird.
14. Blei-Perowskit-Keramiken gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Dielektrizitätskonstante mehr als 10 000 bei 25°C beträgt bei einer Meßfrequenz von 100 kHz.
15. Blei-Perowskit-Keramiken gemäß einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dichte von mehr als 95% der theoretischen Dichte bei Sintertemperaturen unterhalb von 900°C aufweisen.